

مدل‌سازی وابسته به زمان و تحلیل فنی باتری جریان‌ی اکسایشی-کاهش‌ی و آنادیومی با غشاء پلیمری

حمید یزدانی^۱، حسنعلی ازگلی^{۲*}

^۱ استادیار گروه مهندسی شیمی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران

h.yazdani@pnu.ac.ir

^۲ استادیار پژوهشکده مکانیک، سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران، تهران، ایران

a.ozgoli@irost.ir

چکیده: مقاله حاضر روشی نوین در طراحی، مدل‌سازی و ارزیابی باتری‌های اکسایشی-کاهش‌ی جریان‌ی و آنادیومی با غشاء پلیمری ارائه نموده است. باتری‌های جریان‌ی و آنادیومی به‌عنوان یکی از فناوری‌های پیشرفته در سیستم‌های ذخیره‌سازی انرژی مطرح شده‌اند. این تحقیق مبتنی بر مدل‌سازی عملکرد یک سلول باتری در شرایط گذرا می‌باشد. مدل وابسته به زمان پیشنهادی، بر مبنای روابط جامع الکتروشیمیایی، مکانیک سیالاتی و مدار الکتریکی مفهومی معادل به همراه در نظر گرفتن فرضیات منطقی، محدودیت‌ها و شرایط مرزی متناسب، توسعه یافته است. نتایج مدل‌سازی، رفتار متغیرهایی همچون غلظت حالت‌های متفاوت اکسیدی و آنادیوم، نرخ تغییرات حالت شارژ و ولتاژ تولیدی سلول باتری را در زمان کارکرد باتری بیان می‌کند. از سوی دیگر، تحلیل پارامتریک صورت گرفته بر روی متغیرهای باتری، نشان‌دهنده اثر قابل توجه تغییر دما و غلظت اولیه محلول الکترولیت بر ولتاژ خروجی بوده است.

واژه‌های کلیدی: باتری جریان‌ی و آنادیومی، مدل وابسته به زمان، غلظت، الکتروود متخلخل، محلول الکترولیت.

خطاهای محاسباتی قابل توجهی شوند. از این رو در مدل حاضر، اثر تغییر دما نیز در هنگام کارکرد باتری جریان‌ی در نظر گرفته شده است [۱۳ و ۱۴].

جنبه‌های متعددی از مواردی که در طراحی سلول‌های باتری می‌تواند مورد توجه قرار گیرد، در مطالعه اصفهانیان و همکاران [۱۵] بررسی و ارزیابی شده است. مواردی همچون مواد کلیدی، الکتروود و غشاء از جمله آن‌ها هستند.

در مطالعه صورت‌گرفته توسط شاه و همکاران [۱۶]، مدل‌سازی وابسته به زمان یک سلول باتری جریان‌ی و انادیومی به همراه آزمایش تجربی یک باتری جریان‌ی و انادیومی انجام گرفت و اثر نرخ جریان سیال در ورودی‌ها، غلظت و همچنین تخلخل الکتروود بر روی کارایی مشاهده شد.

چارچوب ریاضی تعیین‌شده در مطالعه قبلی [۱۶] به وسیله یو و همکاران [۱۷ و ۱۸] در مدل‌سازی‌هایی با هدف توسعه فرمولاسیون برای مدل حالت پایدار مورد استفاده گرفت. تعیین اثر شدت جریان و حالت شارژ بر روی کارایی باتری در این مطالعه به انجام رسید.

همچنین در تحقیق صورت‌گرفته توسط اسکیلان و همکاران [۱۸]، این موضوع نشان داده شد که دمای محلول الکتروولیت نیز می‌تواند به شکل مؤثری راندمان VRB را تغییر دهد. نتایج این مطالعه نشان داد که افزایش شدت جریان یا کاهش نرخ جریان سیال می‌تواند دمای استک و الکتروولیت را افزایش دهد.

اندازه‌گیری و مشاهده مقدار SOC⁺ در زمان کارکرد باتری می‌تواند نظارت بر ظرفیت تولید پتانسیل الکتروولیت را به دنبال داشته باشد. در مطالعه انجام شده به وسیله کرکوئرا و اسکیلان [۱۹] روش‌های مختلف تعیین SOC برای استفاده در VRB ها مورد بررسی قرار گرفته است. براساس محاسبات انجام شده برای هر نیم سلول، مقادیر به دست آمده از مدل ریاضی در مقایسه با مدل تجربی دارای اختلاف بسیار اندکی بوده است.

به منظور دستیابی به روشی دقیق‌تر برای محاسبه افت‌های باتری و انادیومی، کهر و همکاران [۲۰] یک مدل گذرا و مستقل از دما پیاده سازی کرده‌اند. در این مدل عبور ذرات از غشاء باتری که در اثر همرفت، نفوذ و مهاجرت رخ می‌دهد، در نظر گرفته شده است. همچنین چگونگی انتقال ذرات آب از غشاء بررسی شده است. نتایج مدل در مقایسه با نتایج تجربی از دقت مناسبی برخوردار است.

یک مدل ریاضی به منظور پیش بینی روند دشارژ درونی یک استک VRB از نوع کلاس^۵ کیلوواتی، توسط یو و همکاران [۲۱] ارائه شده

فناوری‌های ذخیره‌سازی انرژی در آینده نزدیک به منظور استفاده در سیستم‌های تأمین انرژی کارآمد، دارای کاربرد بسیار وسیع‌تری خواهند شد. باتری‌های جریان‌ی اکسایشی-کاهشی و انادیومی یکی از فناوری‌های منحصربه‌فرد در زمینه ذخیره‌سازی انرژی به منظور استفاده در مولدهای انرژی تجدیدپذیر، پیک سابی^۱ و تسطیح بار الکتریکی است. در این راستا اتصال VRB^۲ با نیروگاه‌های باد و خورشید فتوولتائیک که میزان تولیدشان با شرایط جوی و فصلی و دیگر عوامل محیطی متغیر است، می‌تواند علاوه بر اثبات خروجی الکتریکی این نیروگاه‌ها باعث افزایش ایمنی شبکه گردد. استفاده از روش تولید برق پیل سوختی، فتوولتائیک و باد با منابع ذخیره VRB باعث کاهش ظرفیت افزایشی سیستم انتقال و توزیع، با جایگزین کردن آن می‌شود [۱-۳]. از آنجاکه جریان الکتریکی در این روش‌ها در نزدیکی محل تولید مورد استفاده قرار می‌گیرد، انتقال برق را از شبکه به مناطق دور دست کاهش داده و در نتیجه، هزینه‌های اضافی مربوط را کاهش می‌دهد و باعث کاهش هزینه‌های سرمایه‌گذاری در انتقال و توزیع می‌گردد [۴-۶].

یکی از نکات قابل توجه در فناوری VRB این است که توان باتری و انادیومی بستگی به کل جریان الکتروولیت در سطح الکترودهای استک^۳ باتری دارد. در حالی که انرژی ذخیره‌شده قابل استحصال به حجم الکتروولیت شارژ شده بستگی دارد. یعنی می‌توان تنها با افزایش حجم الکتروولیت شارژ شده و بدون تغییر در ابعاد، مجموعه میزان انرژی ذخیره شده را افزایش داد [۷-۹]. به علاوه، استک‌ها حتماً نباید با همان ولتاژ که شارژ شدند، دشارژ شوند و امکان دشارژ یک استک زمانی که استک دیگری در حین شارژ است، وجود دارد [۱۰-۱۲].

برای ذخیره انرژی با ظرفیت بالا در ریزشبکه‌ها، باتری‌های جریان‌ی و انادیومی در سال‌های اخیر توجه‌ها را به خود معطوف نموده‌اند. باتری‌های VRB به دلیل داشتن قابلیت طراحی انعطاف‌پذیر، هزینه‌های تعمیر و نگهداری پایین در ابعاد بزرگ، طول عمر نامحدود و الکتروولیت‌های قابل بازیافت، نظرها را به خود جلب نموده‌اند. از سوی دیگر، مدل‌سازی باتری‌های جریان‌ی، پیش‌نیاز تحلیل آن‌هاست. در مطالعات پیشین، از تأثیر دما بر روی عملکرد باتری، بنا بر ملاحظات ساده‌سازی صرف‌نظر شده است. در نتیجه، مدل‌های مستقل از دما در صورت ایجاد تغییرات گسترده در دمای محیط، ممکن است دچار

1. Peak Shaving
2. Vanadium Redox Flow Battery
3. Stack

دما بر ویژگی های الکتریکی باتری و بازده نیز بررسی شده است. سیستم VRB یک کیلووات برای انجام شبیه سازی های عددی انتخاب شده است. مدل های حرارتی با داده های تجربی محک خورده و مطابقت خوبی مشاهده شده است. همچنین نتایج شبیه سازی نشان می دهد که قدرت پمپ، حساس به طراحی هیدرولیک و نرخ جریان است.

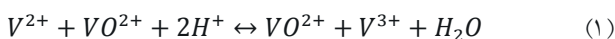
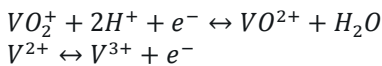
مدل سازی عددی و شبیه سازی یک باتری جریان و انادومی در این مطالعه صورت گرفته است. به عنوان یک نوآوری، در اینجا مدلی بر پایه روابط الکتروشیمی همراه با مدار الکتریکی معادل باتری توسعه یافته است. در این راستا، تأثیرات تغییر غلظت ها، نرخ جریان الکترولیت و دمای کارکرد سلول بر روی ولتاژ خروجی و SOC در طی عملکرد باتری مورد ارزیابی قرار گرفتند. همچنین در این تحقیق، مقادیر مناسب برای نرخ جریان سیال، دما و غلظت واکنشگرها تعیین شدند.

۲. توسعه مدل

۱.۲. فرضیات مدل

در یک VRB، دو واکنش به صورت همزمان در دو طرف غشاء رخ می دهند. طی فرایند تخلیه شدن، الکترون ها از آنولیت جدا می شوند و با عبور از مدار بیرونی به قسمت کاتولیت وارد می شوند. مطابق شکل (۱)، در طی عمل شارژ جهت حرکت الکترون ها عکس می شود، در این حالت کاهش در قسمت آنولیت صورت می گیرد و اکسایش هم در قسمت کاتولیت. باتری های VRB برگرفته از توانایی و انادومیوم در وجود بر چهار حالت اکسیدی مختلف اند.

یون های V^{4+} و V^{5+} در حقیقت یون های اکسیدی و انادومیوم یعنی به ترتیب VO^{2+} و VO_2^+ می باشند. بنابراین معادلات واکنش های VRB به صورت زیر نوشته می شود [۲۷ و ۲۸]:



به منظور مدل سازی سلول باتری و انادومیوم، فرضیاتی متناسب با شرایط مدل سازی، شامل موارد زیر مطرح شد:

- جریان سیال تراکم ناپذیر در نظر گرفته شده است. فرض بر این قرار گرفته است که دانسیته سیال در حین عملکرد تغییری نمی کند.

است. نتایج مدل ریاضی و تجربی نشان داد که نرخ نفوذ یون های و انادیم بستگی به ضریب نفوذ، ضریب جداسازی و گرادیان غلظت یون و انادیموم بین دو نیم سلول دارد. نتایج مدل های ریاضی و تجربی، مدت زمان تغییر غلظت یون های و انادیموم را بین دو نیم سلول تا زمان منقرض شدن یون های VO_2^+ و V^{2+} نشان داده است.

لی و هیکیهارا [۲۲] رفتار یک VRB را در حالت گذرا مورد بررسی قرار دادند. تغییر غلظت واکنشگرها که منجر به تغییر پتانسیل الکتریکی باتری در حالت های شارژ و دشارژ می گردد، به وسیله مدل دیفرانسیلی محاسبه شده و با نتایج تجربی تطبیق داده شده است. این مدل نشان داد که نرخ واکنش شیمیایی، به وسیله مدار الکتریکی خارجی که به باتری متصل است و همچنین جریان سیال، محدود می گردد.

مطالعه بر روی عملکرد یک نمونه VRB ساخته شده با ظرفیت ۱۰ kW توسط ژائو و همکاران [۲۳] صورت گرفته است. تغییرات ولتاژ استک های یک کیلوواتی، مجموعه به هم متصل شده استک ها و همچنین تغییرات راندمان در زمان شارژ و دشارژ محاسبه شد. نتایج کار، راندمان انرژی بیش از ۸۰٪ را برای مجموعه باتری نشان داد.

مدلی مبتنی بر مدار الکتریکی معادل برای یک سلول واحد VRB در تحقیق انجام شده توسط محمد و همکاران [۲۴] ارائه شده است. این مدل بر اساس گردآوری داده های تجربی ولتاژ تعادلی سلول VRB و مقاومت اهمی که برای نشان دادن مشخصات قطبی شدن باتری استفاده می شود، با استفاده از الگوریتم فیلتر کالمن^۱ توسعه یافته، پیاده سازی شده است. مشاهدات مدل بر روی آزمایش های مختلف پالس-آرامش در SOC های مختلف استوار بوده است.

یک مدل مدار الکتریکی وابسته به حرارت برای توصیف ویژگی های شارژ / دشارژ VRB در مطالعه بینو و همکاران [۲۵] پیشنهاد شده است. مدل با داده های تجربی تأیید شده است. برآورد SOC یکی دیگر از مشکلات کلیدی در مدیریت VRB است، از آنجا که یک روش ارزیابی دقیق به خوبی می تواند از اضافه شارژ / دشارژ باتری جلوگیری نماید. بنابراین روش توسعه یافته فیلتر کالمن در این مدل اجرا شده تا به یک تحلیل قوی از SOC دست یافته شود. نتایج شبیه سازی نشان می دهد که برآوردگر اشاره شده در پیش بینی SOC با تغییرات دما دقیق است.

یک مدل فشرده^۲ در مطالعه ژیانگ و همکاران [۲۶] اثر پمپ را در افزایش درجه حرارت تعیین کرده و پاسخ های VRB در درجه حرارت محیطی مختلف تحلیل نموده است. تأثیر سرعت جریان الکترولیت و

نشان دهنده غلظت جزء i ، $i \in \{V^{2+}, V^{3+}, VO_2^+, VO_2^+, H^+\}$ ، S_i نشان دهنده جزء منبع برای جزء i ، ϕ_s و ϕ_l نشان دهنده پتانسیل فازهای جامد و مایع اند. S_ϕ نمایانگر جزء منبع برای حالت شارژند. جزء منبع برای اجزاء واکنش دهنده در سمت الکترودهای مثبت و منفی در جدول (۱) ارائه شده است. تمامی جزءهای منبع برای غشاء صفر در نظر گرفته شده است.

معادلات حاکم بر مسئله بدون در نظر گرفتن قانون باتلر-ولمر^۲ قابل حل نیستند که این معادله به بررسی واکنش های الکتروشیمیایی عمل کننده در فضای الکتروود متخلخل کربنی می پردازد [۱۷، ۲۹ و ۳۰]:

$$j_{pos} = i_{0,pos} \left[\frac{c_5^s}{c_5} \exp\left(\frac{(-\alpha_{pos,c})F\eta_{pos}}{RT}\right) - \frac{c_4^s}{c_4} \exp\left(\frac{\alpha_{pos,a}F\eta_{pos}}{RT}\right) \right] \quad (6)$$

$$j_{neg} = i_{0,neg} \left[\frac{c_3^s}{c_3} \exp\left(\frac{(-\alpha_{neg,c})F\eta_{neg}}{RT}\right) - \frac{c_2^s}{c_2} \exp\left(\frac{\alpha_{neg,a}F\eta_{neg}}{RT}\right) \right] \quad (7)$$

جدول (۱): جزء منبع برای اجزای واکنش دهنده در الکتروودها

الکتروود منفی		الکتروود مثبت		جزء منبع
$a_{j_{neg}}/F$	V^{2+}	$a_{j_{pos}}/F$	VO_2^+	S_i
$-a_{j_{neg}}/F$	V^{3+}	$-a_{j_{pos}}/F$	VO_2^+	
0	H^+	$-2 \times a_{j_{pos}}/F$	H^+	S_ϕ
$a_{j_{neg}}$	ϕ_s	$a_{j_{pos}}$	ϕ_s	
$-a_{j_{neg}}$	ϕ_l	$-a_{j_{pos}}$	ϕ_l	

در روابط فوق، j_{pos} و j_{neg} به ترتیب شدت جریان های انتقال در دو سمت منفی و مثبت باتری هستند. همچنین، a ضریب انتقال، ϕ_s ضریب هدایت الکترولیتی، ϕ_l هدایت یونی و F ثابت فارادی می-باشند.

شدت جریان تبادل برای الکتروود مثبت و منفی به صورت روابط

$$(8) \text{ و } (9) \text{ نوشته می شود [۱۶ و ۲۰]:}$$

$$i_{pos}^0 = Fk_{pos}(c_4)^{\alpha_{pos,c}}(c_5)^{\alpha_{pos,a}} \quad (8)$$

$$i_{neg}^0 = Fk_{neg}(c_2)^{\alpha_{neg,c}}(c_3)^{\alpha_{neg,a}} \quad (9)$$

افت ولتاژ برای واکنش های دو سمت مثبت و منفی باتری در قالب

روابط (۱۰) و (۱۱) عرضه شده است:

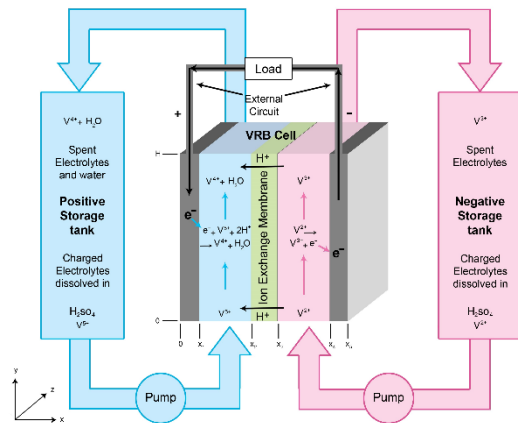
$$\eta_{pos} = \phi_s - \phi_l - E_{pos} \quad (10)$$

$$\eta_{neg} = \phi_s - \phi_l - E_{neg} \quad (11)$$

جایی که در آن E_{neg} و E_{pos} براساس معادله Nernst به شکل

روابط (۱۲) و (۱۳) محاسبه می شوند [۲۰].

- خواص فیزیکی الکتروود، الکترولیت و غشاء، ایزوتروپیک^۱ و همگن در نظر گرفته شده اند و از تغییرات آن ها در جهات مختلف صرف نظر شده است.
- واکنش های جانبی مانند تغییرات اکسیژن و هیدروژن مورد بررسی قرار نگرفته اند.
- از اثرات ناشی از نیروی جاذبه صرف نظر شده است.
- از اثرات ناشی از رسوخ آب به درون غشاء چشم پوشی شده است. فرض شده که غشاء فقط به پروتون ها اجازه عبور می دهد و آب نمی تواند از آن عبور کند.
- مدل به صورت وابسته به زمان در نظر گرفته شده است.
- جنس الکتروودها از کربن انتخاب شده است.
- جنس غشاء از نافیون انتخاب شده است [۱۷ و ۲۷].



شکل (۱): مکانیزم عملکرد باتری جریان و انادیومی

۲.۲. معادلات حاکم بر الکتروود متخلخل کربنی

معادلات حاکم بر عملکرد باتری و انادیومی به طور اختصار در ذیل بیان شده اند [۱۶]:

معادله پایداری:

$$\nabla \cdot \vec{v} = 0 \quad (2)$$

پایستگی مومنتوم:

$$\frac{\mu}{K} \vec{v} = -\nabla P \quad (3)$$

پایستگی حالت:

$$\vec{v} \nabla c_i - D_i^{eff} \nabla^2 c_i = S_i \quad (4)$$

پایستگی بار الکتریکی:

$$\nabla \cdot \vec{I}_s = -\nabla \cdot \vec{I}_l = -\sigma_s^{eff} \nabla^2 \phi_s = -K_l^{eff} \nabla^2 \phi_l = S_\phi \quad (5)$$

\vec{v} نشان دهنده بردار سرعت سیال است. P نشان دهنده فشار سیال، c_i

به شکل مشابه، روابط زیر در سمت الکتروود منفی مطرح می‌شوند:

$$c_2^S = \frac{B_{neg}c_3 + (1+B_{neg})c_2}{1+A_{neg}+B_{neg}} \quad (21)$$

$$c_3^S = \frac{A_{neg}c_2 + (1+A_{neg})c_3}{1+A_{neg}+B_{neg}} \quad (22)$$

جایی که:

$$A_{neg} = \frac{k_{neg}}{k_{m,neg}} (c_2)^{\alpha_{neg,c}} (c_3)^{\alpha_{neg,a}} \exp\left(\frac{\alpha_{neg,a} F \eta_{neg}}{RT}\right) \quad (23)$$

$$B_{neg} = \frac{k_{neg}}{k_{m,neg}} (c_2)^{\alpha_{neg,c}} (c_3)^{\alpha_{neg,a}-1} \exp\left(\frac{\alpha_{neg,c} F \eta_{neg}}{RT}\right) \quad (24)$$

ضریب انتقال جرم موضعی $k_{m,neg}$ به روشی مشابه رابطه (۲۰) نوشته می‌شود.

قابلیت نفوذ در سطوح متخلخل غالباً به وسیله معادله کارمن-کوزنی^۱ تعیین می‌گردد [۳۴]:

$$K = \frac{d_f^2 \varepsilon^3}{16 k_{CK} (1-\varepsilon)^2} \quad (25)$$

جایی که در آن d_f قطر فیبر، ε مقدار تخلخل و k_{CK} ثابت کارمن-کوزنی هستند و وابسته به جنس و پارامترهای خاص در نظر گرفته شده برای ماده می‌باشند. مقدار سطح ویژه براساس معادله ارائه شده در ذیل، در ارتباط با ε می‌باشد. بنابراین مقدار نوشته شده برای سطح ویژه a در جدول (۱) بر مبنای رابطه (۲۶) به دست آمده است [۳۵].

$$a = \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}\right)^{0.75} A_e \quad (26)$$

جایی که در آن، ε_0 و A_e مقادیر مرجع برای تخلخل و سطح ویژه ارائه شده در جدول (۳) می‌باشند. ضریب نفوذ مؤثر D_i^{eff} و هدایت مؤثر الکتروود متخلخل کربنی به وسیله ضریب اصلاح براگمن^۲ به دست می‌آیند [۱۶].

$$D_i^{eff} = \varepsilon^{3/2} D_i \quad (27)$$

$$\sigma_s^{eff} = (1-\varepsilon)^{3/2} \sigma_s \quad (28)$$

هدایت مؤثر الکتروولیت به شکل رابطه (۲۹) محاسبه می‌گردد [۱۷]:

$$\kappa_l^{eff} = \frac{F^2}{RT} \sum_i z_i^2 D_i^{eff} c_i \quad (29)$$

هدایت مؤثر در غشاء نیز تعریف خاص خودش را به صورت رابطه (۳۰) دارد. در [۱۶] جزئیاتی درباره نحوه استنتاج این رابطه ارائه شده است.

$$\kappa_{l,m}^{eff} = -\frac{F^2}{RT} z_f c_f D_{H^+}^m \quad (30)$$

$$E_{pos} = E_{pos}^0 + \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{c_5}{c_4}\right) \quad (12)$$

$$E_{neg} = E_{neg}^0 + \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{c_3}{c_2}\right) \quad (13)$$

مقادیر پتانسیل‌های تعادلی E_{pos}^0 و E_{neg}^0 در جدول (۲) ارائه شده‌اند.

جدول (۲): پارامترهای سینتیک در نظر گرفته شده در مدل‌سازی VRB

پارامتر	مقدار	واحد	شرح
k_{pos}	$10^{-8} \times 2/5$	$m \cdot s^{-1}$	ثابت جریان در واکنش سمت مثبت
k_{neg}	$10^{-8} \times 7/10$	$m \cdot s^{-1}$	ثابت جریان در واکنش سمت منفی
$\alpha_{pos,a}$	۰/۵۵	-	ثابت انتقال آندی در واکنش سمت مثبت
$\alpha_{pos,c}$	۰/۵۵	-	ثابت انتقال کاتدی در واکنش سمت مثبت
$\alpha_{neg,a}$	۰/۴۵	-	ثابت انتقال آندی در واکنش سمت منفی
$\alpha_{neg,c}$	۰/۴۵	-	ثابت انتقال کاتدی در واکنش سمت منفی
E_{pos}^0	۱/۰۰۴	V	پتانسیل استاندارد در واکنش سمت مثبت
E_{neg}^0	-۰/۲۵۵	V	پتانسیل استاندارد در واکنش سمت منفی

با تعریف k_m به عنوان ضریب انتقال جرم موضعی، به منظور تعیین اثر انتقال یک جزء بین محلول متراکم و واسط جامد-مایع، شار موضعی در سطح الکتروود مثبت در حین شارژ به شکل روابط (۱۴) و (۱۵) به دست می‌آید [۲۰ و ۳۱].

$$N_4^S = k_{m,pos} (c_4 - c_4^S) = k_{pos} (c_4)^{\alpha_{pos,c}} (c_5)^{\alpha_{pos,a}} \times \left[\frac{c_4^S}{c_4} \exp\left(\frac{(\alpha_{pos,a}) F \eta_{pos}}{RT}\right) - \frac{c_5^S}{c_5} \exp\left(-\frac{\alpha_{pos,c} F \eta_{pos}}{RT}\right) \right] \quad (14)$$

$$N_5^S = k_{m,pos} (c_5 - c_5^S) = k_{pos} (c_5)^{\alpha_{pos,c}} (c_5)^{\alpha_{pos,a}} \times \left[\frac{c_5^S}{c_5} \exp\left(-\frac{(\alpha_{pos,c}) F \eta_{pos}}{RT}\right) - \frac{c_4^S}{c_4} \exp\left(\frac{\alpha_{pos,a} F \eta_{pos}}{RT}\right) \right] \quad (15)$$

با ترکیب روابط (۱۴) و (۱۵)، غلظت‌های وانادیوم در سطح الکتروود مثبت بدین گونه خواهند بود [۱۶ و ۱۷]:

$$c_4^S = \frac{B_{pos} c_5 + (1+B_{pos}) c_4}{1+A_{pos}+B_{pos}} \quad (16)$$

$$c_5^S = \frac{A_{pos} c_4 + (1+A_{pos}) c_5}{1+A_{pos}+B_{pos}} \quad (17)$$

که در آن A_{pos} و B_{pos} با استفاده از روابط زیر تعیین می‌شوند [۱۷]:

$$A_{pos} = \frac{k_{pos}}{k_{m,pos}} (c_4)^{\alpha_{pos,c}-1} (c_5)^{\alpha_{pos,a}} \exp\left(\frac{\alpha_{pos,a} F \eta_{pos}}{RT}\right) \quad (18)$$

$$B_{pos} = \frac{k_{pos}}{k_{m,pos}} (c_4)^{\alpha_{pos,c}} (c_5)^{\alpha_{pos,a}-1} \exp\left(-\frac{\alpha_{pos,c} F \eta_{pos}}{RT}\right) \quad (19)$$

ضریب انتقال جرم را می‌توان به صورت تقریبی با بهره‌گیری از رابطه (۲۰) محاسبه کرد [۳۳]:

$$k_{m,pos} = 1.6 \times 10^{-4} \bar{v}^{0.4} \quad (20)$$

1. Carman-Kozeny
2. Bruggemann

جایی که P_{out} فشار خروجی که معمولاً برابر صفر تنظیم می‌شود، سرعت ورودی نیز می‌تواند با استفاده از رابطه (۴۰) به دست آورده شود:

$$v_{in} = \frac{Q}{\varepsilon A} \quad (40)$$

در رابطه بالا، Q میزان دبی حجمی و A سطح مقطع می‌باشند. در خروجی ($y = H$)، فلاکس‌های نفوذ برای همه اجزای واکنش صفر در نظر گرفته می‌شوند [۱۷]:

$$-D_i^{eff} \nabla c_i \cdot \vec{n} = 0 \quad (41)$$

کلیه مرزهای دیگر، دیواره تنظیم می‌شوند که به معنی صفر در نظر گرفته شدن فلاکس‌ها برای آن‌ها می‌باشند:

$$(-D_i^{eff} \nabla c_i + c_i \vec{v}) \cdot \vec{n} = 0 \quad (42)$$

۳. تغییرات غلظت

واکنش‌های شیمیایی در طی فرایندهای شارژ و دشارژ به صورت یکسان فرض شده‌اند. به صورت مشابه، دبی جریان سیال در هر دو الکتروود در حالت تعادل فرض شده‌اند. بنابراین، تغییرات غلظت V^{5+} به صورت زیر ارائه می‌شود [۱۶ و ۲۲]:

$$\frac{d[V^{5+}]_{cell}}{dt} = \mp k_{pos} [V^{5+}]_{cell} [H^+]_{cell}^2 + [e^-]_+ + \frac{Q}{V_{cell}} \{ [V^{5+}]_{tank} - [V^{5+}]_{cell} \} \quad (43)$$

علامت‌های + و - نشانگر تغییر غلظت در مخازن و سلول‌ها، به ترتیب در طی فرایندهای شارژ و دشارژ می‌باشند. قسمت دوم رابطه ارائه شده، به تغییر غلظت به وسیله چرخه الکترولیز اشاره می‌کند. این قسمت براساس اختلاف غلظت مخازن و سلول‌ها، دبی محلول الکترولیز و حجم سلول به دست می‌آید. تغییرات غلظت وانادیوم V^{2+} بر مبنای رابطه (۴۴) به صورت زیر داده شده است:

$$\frac{d[V^{2+}]_{cell}}{dt} = \mp k_{neg} [V^{2+}]_{cell} + \frac{Q}{V_{cell}} \{ [V^{2+}]_{tank} - [V^{2+}]_{cell} \} \quad (44)$$

تغییرات غلظت یون‌های آن‌ها به روشی مشابه، مدل‌سازی شده است. به علاوه، ارتباط بین غلظت V^{2+} و شدت جریان برابر است با:

$$\mp k_{neg} [V^{2+}]_{cell} = \mp k_{pos} [V^{5+}]_{cell} [H^+]_{cell}^2 + [e^-]_+ = \mp \frac{I}{V_{cell} F} \quad (45)$$

روابط فوق برای هر دو حالت شارژ و دشارژ مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱۶]. روابط ارائه شده برای V^{2+} در قسمت‌های بعدی برای توسعه کار مدل استفاده می‌شوند، زیرا غلظت V^{2+} مشابه غلظت V^{5+} می‌باشد.

در رابطه فوق، Z_f ثابت شارژ موضعی در غشاء و C_f ثابت شارژ موضعی غلظت می‌باشند.

۳.۲. شرایط مرزی حفظ بار

شرایط مرزی برای همه مرزهای دامنه محاسباتی مورد نیاز است که به صورت ورودی در مدل مطرح می‌باشند.

باتری در حالت گالوانیک کار می‌کند. بنابراین، شرایط فلاکس برای توزیع پتانسیل الکتروود متخلخل، در طی عمل شارژ به صورت روابط (۳۱) تا (۳۳) می‌باشند:

$$-\sigma_s^{eff} \nabla \phi_s \cdot \vec{n} = I_{app} (x = 0, x = x_1) \quad (31)$$

$$-\sigma_s^{eff} \nabla \phi_s \cdot \vec{n} = -I_{app} (x = x_4) \quad (32)$$

$$-\sigma_s^{eff} \nabla \phi_s \cdot \vec{n} = 0 (x = x_2, x = x_3, y = 0, y = H) \quad (33)$$

جایی که I شدت جریان هنگام عملکرد است. برای حالت دشارژ، روابط بالا با علامت برعکس نوشته می‌شوند. برای نگهداری شارژ، بار خارج شده از قسمت جامد به وسیله بار وارد شده از الکترولیت به تعادل می‌رسد. از این رو، شرایط مرزی توزیع پتانسیل برای الکترولیت به صورت روابط (۳۴) تا (۳۶) نوشته می‌شود (در طی عمل شارژ):

$$-\kappa_l^{eff} \nabla \phi_l \cdot \vec{n} = -I_{app} (x = x_2) \quad (34)$$

$$-\kappa_l^{eff} \nabla \phi_l \cdot \vec{n} = I_{app} (x = x_3) \quad (35)$$

$$-\kappa_l^{eff} \nabla \phi_l \cdot \vec{n} = 0 (x = 0, x = x_1, x = x_4, y = 0, y = H) \quad (36)$$

برای فرایند دشارژ، علامت‌ها در روابط فوق برعکس خواهند بود. شرایط مرزی سرعت برای ورودی‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد، شرایط مرزی فشار برای خروجی‌های مدل استفاده می‌شود و در دیواره‌ها شرایط مرزی خاصی در کاربرد معادلات مونتوم پیش‌بینی نشده است. جزئیات توضیحات اشاره شده به صورت روابط (۳۷) تا (۳۹) می‌باشد:

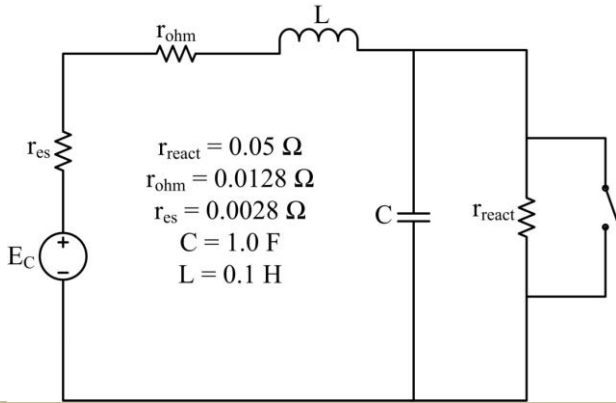
$$v_y = v_{in} (y = 0) \quad (37)$$

$$P = P_{out} (y = H) \quad (38)$$

$$\nabla P \cdot \vec{n} = 0 (x = x_1, x_2, x_3, x_4) \quad (39)$$

جدول (۳): مشخصات الکتروودها در مدل‌سازی VRB

پارامتر	مقدار	واحد	شرح
ε_0	۰/۹۳	-	تخلخل الکتروود
A_e	$10^{+5} \times 3/5$	$m^2 \cdot m^{-3}$	سطح ویژه الکتروود
σ_e	۶۶/۷	$S \cdot m^{-1}$	هدایت الکتروود
k_{CK}	۴/۲۸	-	ثابت Carman-Kozeny
H	۰/۰۷۵	m	ارتفاع سلول
W	۰/۰۷۸۵	m	عمق سلول
d	۰/۰۰۴	m	ضخامت سلول



شکل (۲): مدار معادل عملکرد باتری در حالت دشارژ

براساس تحلیل فوق، مدار تعادلی عملکرد باتری در شکل (۲) نشان داده شده است که در آن، به عنوان مقاومت اهمی، (C) برابر ظرفیت دو لایه متصل به صورت موازی همراه با مقاومت واکنشی (r_{react}) برای نمایش رویداد افت در فرکانس های بالا استفاده شده اند.

همچنین مقاومت تعادلی سری (r_{es}) در شرایط شارژ و دشارژ دارای دو مقدار متفاوت است [۳۸] که در این مطالعه، از تغییر آن صرف نظر شده و در طی هر دو حالت عملکرد باتری، ثابت در نظر گرفته شده است.

۴. محاسبه SOC باتری وانادیومی

برآورد SOC یکی دیگر از کلیدهای مدیریت VRB است، زیرا تعیین روشی برای محاسبه آن می تواند پیش بینی های دقیقی برای جلوگیری از افزایش یا کاهش ولتاژ در حالت های عملکردی شارژ یا دشارژ ارائه نماید. مقدار SOC باتری، انرژی ذخیره شده در آن را براساس روابط به دست آمده از روش های مطالعه الکتروشیمیایی باتری نشان می دهد. مقدار SOC یک سیستم می تواند براساس مقدار اندازه گیری شده OCV^1 با استفاده از معادلات Nernst (۱۲ و ۱۳)، به صورت ذیل نمایش یابد [۳۷]:

$$OCV = E_{cell} = E_{cell}^0 + \frac{RT}{nVF} \ln \frac{[V^{5+}][V^{2+}][H^+]^2}{[V^{4+}][V^{3+}]} \quad (54)$$

$$[V^{5+}] = [V^{2+}] \text{ and } [V^{4+}] = [V^{3+}]$$

$$[V^{5+}] \propto SOC \text{ and } [V^{4+}] \propto 1 - SOC$$

$$[V^{5+}] = [V^{5+}]_i (SOC^*)$$

$$[V^{4+}] = [V^{4+}]_i (1 - SOC^*)$$

در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد داریم:

در باتری جریانی، کل مقادیر V^{2+} در سلول ها و مخزن مورد محاسبه قرار می گیرند. بنابراین در طی کارکرد باتری در حالت های شارژ و دشارژ، روابط پایداری زیر مورد استفاده قرار می گیرند [۲۲]:

$$V_{cell}[V^{2+}]_{cell} + V_{tank}[V^{2+}]_{tank} = \frac{N}{n_A} \quad (46)$$

شدت جریان I در مدار خارجی، براساس رابطه زیر، تعداد V^{2+} را برآورد می کند [۲۵]:

$$\frac{1}{n_A} \frac{dN}{dt} = \mp \frac{I}{F} \quad (47)$$

تغییرات غلظت وانادیوم در سلول ها با بهره گیری از رابطه

زیر محاسبه می شود:

$$\frac{1}{n_A} \frac{dN}{dt} = \mp \frac{I}{F} - \left\{ Q \left(\frac{1}{V_{tank}} + \frac{1}{V_{cell}} \right) - \frac{1}{Q} \frac{dQ}{dt} \right\} \frac{d[V^{2+}]_{cell}}{dt} \mp \frac{1}{V_{cell}F} \frac{dI}{dt} \mp \left(\frac{Q}{V_{tank}} - \frac{1}{Q} \frac{dQ}{dt} \right) \frac{1}{V_{cell}} \quad (48)$$

با در نظر گرفتن مقدار ثابت برای دبی سیال Q_0 ، رابطه ۴۸

به صورت زیر ساده سازی می گردد:

$$\frac{d^2[V^{2+}]_{cell}}{dt^2} = -Q_0 \left(\frac{1}{V_{tank}} + \frac{1}{V_{cell}} \right) \frac{d[V^{2+}]_{cell}}{dt} \mp \frac{1}{V_{cell}F} \frac{dI}{dt} \mp \frac{Q_0}{V_{tank}V_{cell}F} \frac{I}{V_{cell}} \quad (49)$$

در اینجا غلظت یون های وانادیوم در مخزن با استفاده از رابطه زیر

محاسبه می شود:

$$\frac{d[V^{2+}]_{tank}}{dt} = \frac{1}{V_{tank}} \left\{ -V_{cell} \frac{d[V^{2+}]_{cell}}{dt} \mp \frac{I}{F} \right\} \quad (50)$$

فرض بر این است که غلظت وانادیوم در هر دو الکترود مثبت و منفی براساس روابط ارائه شده در فوق برابر است. علاوه بر این، غلظت یون هیدروژن هم در سلول و هم در مخزن ناچیز در نظر گرفته شده است. از این رو، روابط الکتریکی زیر را خواهیم داشت [۳۶ و ۳۷]:

$$E_{no} = E^0 + \frac{2RT}{F} \ln \frac{[V^{2+}]_{cell}}{[V_{max}] - [V^{2+}]_{cell}} \quad (51)$$

از سوی دیگر، ولتاژ حالت دارای بار با استفاده از رابطه مدار زیر

به دست خواهد آمد:

$$E_{on} = E_{no} \mp I(r + Z) \quad (52)$$

در شکل (۲) مدار معادل حالت دشارژ باتری نشان داده شده است.

مدل براساس رابطه (۴۹) پیاده سازی شده است. در اینجا با بسته شدن کلید، شدت جریان شروع به تغییر می کند. جریان به صورت زیر است [۳۸]:

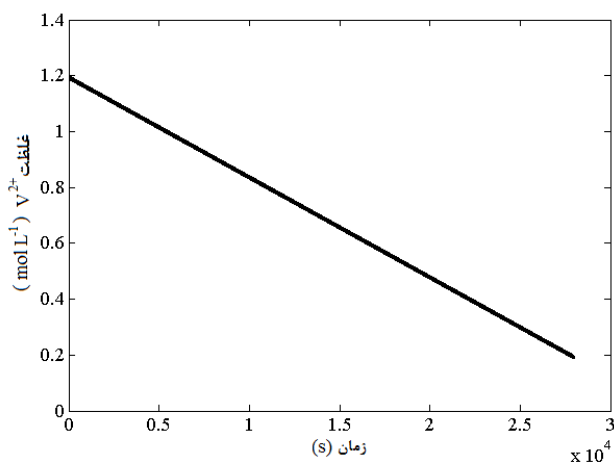
$$\frac{dI}{dt} - \frac{1}{L} \{ E - (r_{es} + r_{ohm})I \} = 0 \quad (53)$$

قرار گرفته‌اند:

۱.۶. تغییر غلظت

غلظت یون‌ها به وسیله واکنش‌های صورت گرفته در الکتروود و جریان محلول الکترولیز شده به دست می‌آید. با این حال، تغییرات غلظت در سلول‌ها به دلیل متراکم شدن محلول الکترولیت به وسیله پمپ‌ها، مقدار اندکی است. مخازن دارای غلظت بیشتری از سلول‌ها در طی عملکرد باتری در حالت شارژ می‌باشند. به همین ترتیب، غلظت در مخازن در حالت دشارژ کمتر از غلظت محلول در سلول‌هاست. این امر بدین دلیل رخ می‌دهد که محلول الکترولیت از سمت مخازن به درون سلول‌ها تغذیه می‌شود. همزمان با این شرایط، مقدار ولتاژ در طی فرایند شارژ افزایش و در طی فرایند دشارژ کاهش می‌یابد.

تغییرات مربوط به غلظت V^{2+} در طی عملکرد دشارژ بدون وقفه سلول، در شکل (۳) نشان داده شده است. همان‌طور که مشخص است، کاهش میزان غلظت وانادیوم در تانک‌ها باعث کاهش میزان SOC باتری می‌گردد. بنابراین در محدوده کاری باتری در هنگام فرایند دشارژ، کاهش غلظت بیش از میزان 600 mol. m^{-3} قابل قبول نیست.



شکل (۳): تغییرات غلظت وانادیوم ۲ در طی فرایند دشارژ

۲.۶. تغییرات ولتاژ در سیکل‌های شارژ/دشارژ

تغییرات مربوط به پتانسیل الکتریکی در شکل (۴) نشان داده شده است. همان‌گونه که در این شکل‌ها مشخص است، پتانسیل الکتریکی در طول فرایند دشارژ کاهش می‌یابد. دلیل این امر انجام واکنش‌های شیمیایی ذکر شده و در پی آن، روند تولید جریان الکتریکی در سلول‌های باتری می‌باشد.

این موضوع درباره پتانسیل الکتریکی سیکل‌های شارژ/دشارژ نیز مشهود است، به طوری که پتانسیل الکتریکی در طول فرایند شارژ روند صعودی و در طول فرایند دشارژ روند نزولی از خود نشان می‌دهند.

$$E_{cell} = E_{cell}^0 + \frac{RT}{n_v F} \ln [H^+]^2 + \frac{RT}{n_v F} \ln \frac{[SOC^*]^2}{[1 - SOC^*]^2}$$

$$= E_{cell}^{0*} + \frac{RT}{n_v F} \ln \frac{[SOC^*]^2}{[1 - SOC^*]^2} \quad (55)$$

که در آن E_{cell}^{0*} پتانسیل استاندارد سلول در SOC برابر ۵۰٪ و SOC^* مقدار کسری SOC است.

پتانسیل استاندارد E^0 وابسته به دمای عملکرد باتری است که رابطه آن در رابطه (۵۶) ارائه شده است [۲۰]:

$$\frac{\partial E^0}{\partial t} = \frac{1}{nF} \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right) \quad (56)$$

در این رابطه، ΔG نشان‌دهنده آنتالپی آزاد گیبس می‌باشد که مقادیر آن در جدول (۴) ارائه شده است.

۵. حل عددی مدل

مدل محاسباتی باتری وانادیومیک نمایش ریاضی از پدیده‌های وابسته به زمان فرایندهای الکتروشیمیایی حاکم بر عملکرد باتری است. این مدل شامل یک دستگاه معادلات دیفرانسیل جزئی همراه با شرایط مرزی است که فرایندهای انتقال را تشریح می‌کند. همچنین شامل روابطی است که نشان‌دهنده ارتباط بین معادلات انتقال می‌باشد. در ضمن، معادلاتی که خواص فیزیکی و الکتروشیمیایی مواد استفاده شده در باتری وانادیومی را تشریح می‌کنند، برای مدل‌سازی مورد نیاز است. معادلات توضیح داده شده قسمت‌های قبل، با استفاده از نرم‌افزارهای کامپوز مولتی فیزیک^۱ (با میزان خطای قابل قبول 10^{-6} و $2/5 \times 10^{-6}$) و متلب^۲ حل شده است.

ابعاد سلول‌های باتری در این مطالعه، $85 \text{ mm} \times 87/5 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ برای فلت‌های کربنی^۳ مثبت و منفی، $85 \text{ mm} \times 87/5 \text{ mm} \times 0/203 \text{ mm}$ برای غشاء پلیمری در نظر گرفته شده است.

پارامترهای تعریف شده در مدل‌سازی باتری جریانی وانادیومی به ترتیب برای الکتروود، غشاء و الکترولیت در جداول (۳)، (۵) و (۶) نشان داده شده‌اند. در جدول (۷)، متغیرهای تعریف شده در فرایند مدل‌سازی باتری جریانی وانادیومی و مقادیر آن‌ها که براساس داده‌های تجربی مراجع مذکور در نظر گرفته شده است، ارائه شده‌اند.

۶. پاسخ‌های مدل

نتایج حاصل از مدل به صورت بخش‌های زیر مورد ارزیابی و توسعه

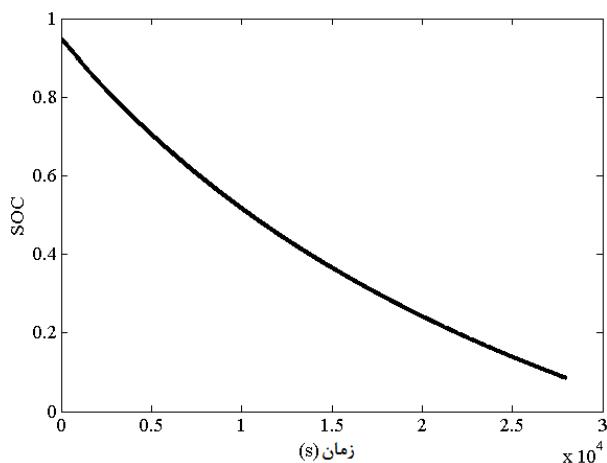
1. COMSOL Multiphysics
2. MATLAB
4. Carbon Felt

تولید شده توسط باتری کاسته می‌گردد.

شایان ذکر است که مطابق مطالعات صورت گرفته [۲۰] تغییرات SOC در طی سیکل‌های شارژ/دشارژ در محدوده اشاره شده صورت می‌گیرد و این مدت زمان سیکل‌هاست که به دلیل کاهش ظرفیت باتری کاهش می‌یابد. این امر به دلیل کنترل کردن محدوده مجاز تغییرات ولتاژ، غلظت و به تبع آن‌ها SOC می‌باشد.

۴.۶. تحلیل پارامتری سیستم

برای انجام تحلیل پارامتری مدل ارائه شده، مدل‌های متفاوتی براساس مدل پایه ایجاد شده است که در هر یک از آن‌ها پارامترهای حساسی از مدل انتخاب شده است و اثر تغییرات آن‌ها بر روی مدل و سایر پاسخ‌های به دست آمده مورد بررسی قرار گرفته است.

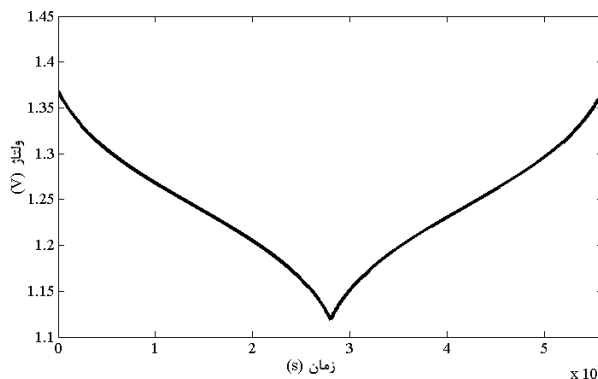


شکل (۶): تغییرات محاسبه شده SOC در طی فرایند دشارژ

این تحلیل پارامتری در هر حوزه به صورت معقول و منطقی می‌باشد، یعنی اینکه تغییرات انجام شده بر روی پارامترهای حساس انتخاب شده در بازه‌های مشخص و قابل قبول صورت گرفته است. از این رو در این تحلیل، کار با استفاده از داده‌های تجربی و همچنین با توجه به مواد و خصوصیات آن‌ها صورت گرفته است. در ذیل، مدل‌های ایجاد شده به منظور دستیابی به آنالیز حساسیت در مدل الکتروشیمیایی معرفی شده‌اند.

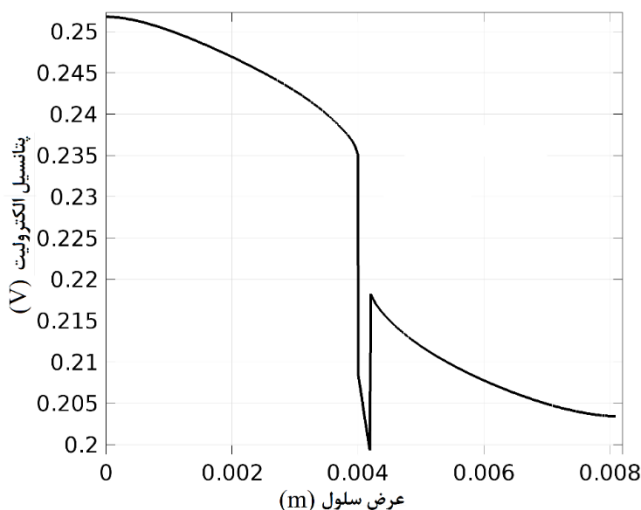
جدول (۴): انرژی آزاد گیبس برای اجزای واکنش

اجزا	حالت	ΔG_f (kJ . mol ⁻¹)
V ²⁺	آبی	-۲۱۸
V ³⁺	آبی	-۲۵۱/۳
V ⁴⁺	آبی	-۴۴۶/۴
V ⁵⁺	آبی	-۵۸۷
H ₂ O	آبی	-۲۷۳/۲
H ⁺	آبی	۰



شکل (۴): تغییرات ولتاژ سلول در طی فرایندهای دشارژ و شارژ باتری

همان‌طور که در شکل (۵) مشخص است، میزان پتانسیل الکترولیت در مقطع زمانی خاصی از عملکرد سلول از سمت منفی به مثبت کاهش می‌یابد. این موضوع در اثر تولید پتانسیل الکتریکی در حین عمل دشارژ در سمت منفی است. حداکثر میزان پتانسیل الکترولیت در سمت منفی به میزان بیش از ۰/۲۵ V به دست آمده است.



شکل (۵): تغییرات پتانسیل الکتریکی در یک مقطع سلول و در زمان ثابت

نتایج مدل‌سازی نشان می‌دهد که حداکثر ولتاژ الکتروود سلول در آغاز فرایند دشارژ سلول، تقریباً ۱/۳۷ V به دست آمده است.

۳.۶. تغییرات SOC

در طی فرایند مدل‌سازی، سلول تا میزان حداکثر ۱/۴ ولت شارژ و تا میزان حداقل ۱/۱ ولت دشارژ می‌شود. در این شرایط، میزان SOC به ترتیب برابر ۹۵٪ و ۱۰٪ می‌باشد.

بنابر توضیحات ارائه شده در قسمت‌های قبل، تغییرات SOC در شرایط دشارژ در محدوده قابل قبول از نظر ولتاژ تولید شده توسط سلول، در شکل (۶) نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، میزان SOC به تدریج کاهش پیدا کرده و از توان الکتریکی

۲.۳.۶. اثر دما

دمایی که سیستم براساس آن کار می‌کند، می‌تواند به‌عنوان یکی از پارامترهای حساس مدل مورد توجه قرار گیرد. در واقع، دمای محیط ممکن است در طول روز یا سال تغییر نماید، بنابراین تغییر دمای الکترولیت باتری نیز ممکن است به تغییر کارایی آن منجر گردد.

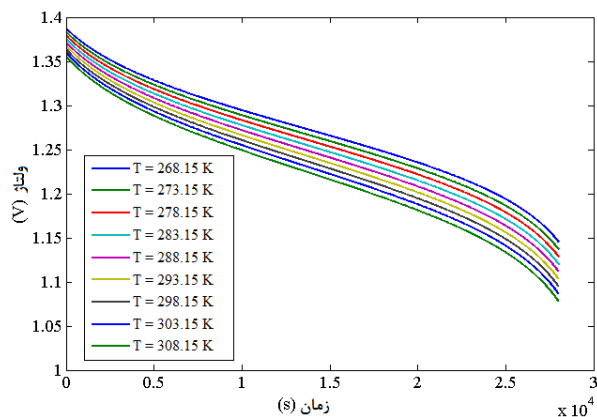
تغییر دمای محیط در بازه ۵- تا ۳۵ درجه سانتی‌گراد، با مقدار شدت جریان ثابت، در این آنالیز مورد ارزیابی قرار گرفته است. مطالعات قبلی نشان می‌دهد که پتانسیل استاندارد به مقدار دما وابسته است و رابطه خطی منفی بین آن‌ها برقرار می‌باشد [۳۹].

این بدان معنی است که سیستم در شرایط غیر همدمای کار می‌کند. نتیجه تأثیر تغییر دما بر پتانسیل الکتریکی در شکل (۸) نشان داده شده است.

جدول (۵): مشخصات غشا در مدل‌سازی VRB

پارامتر	مقدار	واحد	شرح
d_m	2.03×10^{-2}	m	ضخامت غشا
c_f	۱۹۹۰	mol m^{-3}	غلظت محلول در بار الکتریکی ثابت
z_f	-۱	-	بار الکتریکی محلول ثابت
σ_m	۱۰	S m^{-1}	هدایت غشا

همان‌گونه که مشخص است، افزایش دمای عملکرد سلول، اثر نامطلوبی بر ولتاژ خروجی آن داشته است و بنابراین باید محدودیت‌های ساختاری را هنگام تعیین بازه تغییرات دما در نظر گرفت. انتظار می‌رود که ولتاژ سلول با افزایش دمای عملکرد آن کاهش یابد.



شکل (۸): تأثیر تغییرات به‌دست‌آمده دمای عملکرد سلول بر روی ولتاژ خروجی سلول در طی فرایند دشارژ

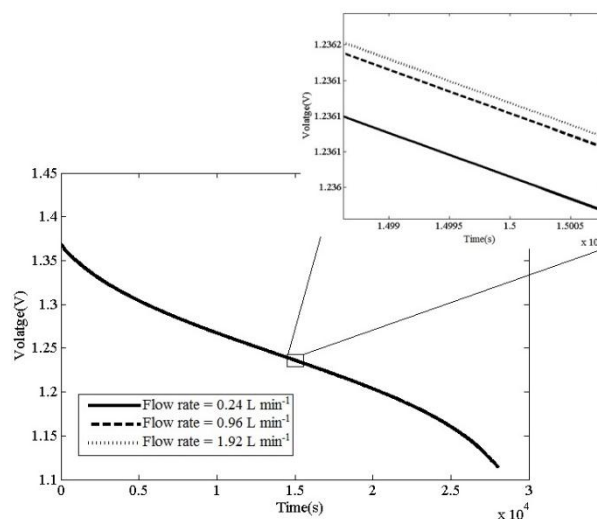
۱.۳.۶. اثر نرخ جریان

یکی از مکانیزم‌های مهم در کنترل عملکرد VRB، تنظیم مقدار دبی جریان سیال (پمپ) الکترولیت است. در صورتی که میزان جریان سیال الکترولیت خیلی پایین باشد، الکترولیت به شکل مؤثری در سلول گردش نمی‌کند و به‌صورت راکد در بخش‌هایی از الکترود باقی می‌ماند.

از سوی دیگر، نرخ جریان بالای الکترولیت در سلول منجر به افزایش خطر ناشی می‌گردد یا اینکه امکان دستیابی به بازدهی کافی را در مواقعی که توان بالاتر مورد نیاز است، کاهش می‌دهد.

نرخ جریان بالا باعث فرستاده شدن بیشتر اجزای وانادیوم به درون سلول و کاهش افت ناشی از غلظت می‌گردد که به تبع آن، دستیابی به ولتاژ بالا در استک در حالت دشارژ و همچنین ولتاژ پایین در حالت شارژ را بر طبق معادله (۵۴) فراهم می‌کند. ظرفیت VRB براساس زمان شارژ/دشارژ در شدت جریان‌های یکسان، به‌دست آورده می‌شود. بدیهی است که زمان شارژ/دشارژ در شرایطی که مقدار دبی بالاتر است، افزایش می‌یابد. بنابراین، نرخ جریان سیال بالا منجر به افزایش ظرفیت VRB در شدت جریان‌های مشابه شارژ/دشارژ می‌شود. میزان دبی الکترولیت در مدل پایه برابر $0.24 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ بوده است.

از آنجا که این پارامتر، یکی از فاکتورهای تأثیرگذار از نقطه‌نظر توان خروجی باتری می‌باشد، مقادیر بالاتری از آن در تحلیل پارامتریک، انتخاب شده و محاسبات سیکل‌های شارژ/دشارژ براساس آن‌ها انجام شده است. پاسخ‌های به‌دست‌آمده در این تحلیل، در شکل (۷) نشان داده شده است. تأثیر افزایش دبی محلول الکترولیت، در افزایش پتانسیل الکتریکی سلول در هنگام دشارژ مشاهده می‌گردد.



شکل (۷): تأثیر تغییرات محاسبه‌شده دبی حجمی جریان بر روی ولتاژ خروجی سلول در طی فرایند دشارژ

جدول (۶): مشخصات الکترولیت در مدل سازی VRB

پارامتر	مقدار	واحد	شرح
μ_{neg}	۰/۰۰۲۵	Pa .s	ویسکوزیته دینامیک (منفی)
μ_{pos}	۰/۰۰۵	Pa .s	میانگین ویسکوزیته (مثبت)
$c_{V_2}^0$	۱۲۰۰	mol .m ⁻³	غلظت اولیه V^{2+}
$c_{V_3}^0$	۳۰۰	mol .m ⁻³	غلظت اولیه V^{3+}
$c_{V_4}^0$	۱۲۰۰	mol .m ⁻³	غلظت اولیه VO^{2+}
$c_{V_5}^0$	۳۰۰	mol .m ⁻³	غلظت اولیه VO_2^+
D_{V_2}	$2/40 \times 10^{-10}$	m ² .s ⁻¹	ضریب انتشار V^{2+}
D_{V_3}	$2/40 \times 10^{-10}$	m ² .s ⁻¹	ضریب انتشار V^{3+}
D_{V_4}	$3/90 \times 10^{-10}$	m ² .s ⁻¹	ضریب انتشار VO^{2+}
D_{V_5}	$3/90 \times 10^{-10}$	m ² .s ⁻¹	ضریب انتشار VO_2^+
D_{H^+}	$9/31 \times 10^{-9}$	m ² .s ⁻¹	ضریب انتشار H^+
D_{SO_4}	$1/07 \times 10^{-9}$	m ² .s ⁻¹	ضریب انتشار SO_4^{2-}
$D_{H_2SO_4}$	$1/33 \times 10^{-9}$	m ² .s ⁻¹	ضریب انتشار H_2SO_4

۷. نتیجه گیری

یک مدل وابسته به زمان به منظور بررسی عملکرد سلول های باتری جریان و انادایومی در این مطالعه ایجاد شد. این مدل براساس معادلات الکترودشیمی و با استفاده از مفهوم مدار معادل سلول باتری، به عنوان یک راهکار نوین در پیش بینی شرایط عملکرد سلول ایجاد شد. نتایج مدل نشان داد که در حالت دشارژ سلول، در اثر واکنش کاهش، غلظت V^{2+} در سمت منفی در ورودی سلول دارای حداکثر میزان بوده که در خروجی تا مقدار 600 mol. m^{-3} کاهش یافته است. از سوی دیگر، غلظت V^{5+} نیز در اثر واکنش اکسایش، در سمت منفی سلول نیز مشابه تغییرات V^{2+} کاهش داشته است. سلول مورد مطالعه حداکثر ولتاژ الکترولیت $1/37 \text{ V}$ و شدت جریان الکتریکی 50 A برای باتری در نظر گرفته شده است. نتایج مدل نشان داد که تغییر غلظت و انادایوم در محلول الکترولیت بر میزان ولتاژ خروجی سلول تأثیرگذار است. حداکثر مقدار ولتاژ برای حالت شارژ/ دشارژ با در نظر گرفتن مقادیر اولیه غلظت و واکنش دهنده ها برابر $1/4$ به دست آمدند.

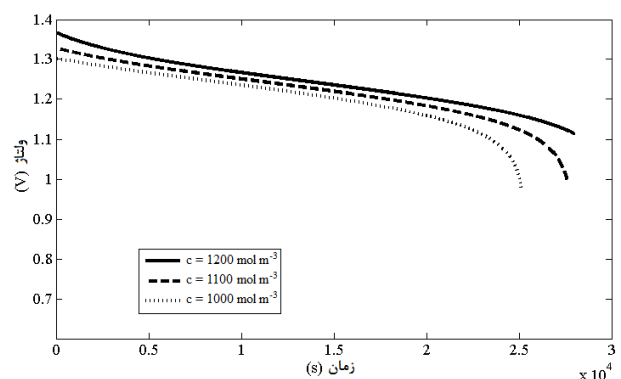
محاسبه مقدار SOC به منظور کنترل عملکرد باتری در طول زمان بر مبنای تغییر واکنش دهنده ها و یکپارچه سازی معادلات حاکم در هر دو سمت آند و کاتد باتری صورت گرفت. در این محاسبات، بازه تغییرات SOC متناسب با بازه تغییرات قابل قبول ولتاژ خروجی باتری بین $1/4$ تا $1/1$ به دست آمده است. تحلیل حساسیت مدل نشان داد که به دلیل وابسته بودن مقدار E^0 به دما، افزایش دمای عملکرد باتری موجب کاهش ولتاژ خروجی در حالت دشارژ می گردد. بدین صورت که با افزایش 40 درجه ای دمای عملکرد سلول، حداکثر ولتاژ تولید شده تا میزان $0/05 \text{ V}$ در شروع فرایند دشارژ کاهش یافت. این اتفاق منجر به کاهش SOC و در نتیجه کاهش زمان مفید عملکرد باتری می گردد. بدیهی است که بازه تغییرات دمای کارکرد سلول را به دلیل محدودیت های ساختاری نمی توان بزرگ انتخاب نمود، با این حال اثر مخرب افزایش دما بر روی پتانسیل الکتریکی نیز در این تحلیل مشاهده شده است.

همچنین تأثیرگذاری نرخ جریان الکترولیت بر روی خروجی مؤثر باتری، با انجام آنالیز در یک بازه قابل قبول مشاهده شد. نتایج این کار

دلیل این امر کاهش افت فعال سازی برای الکترولیت سلول به منظور جبران سینتیک واکنش است. به علاوه، تغییرات دما نفوذپذیری غشا را تغییر می دهد. دمای بالا سرعت نرخ نفوذ یون های و انادایوم را در غشا افزایش داده و بنابراین باعث کاهش غلظت یون های و انادایوم فعال و در نهایت کاهش انرژی واکنش های حالت دشارژ باتری می شود [۴۰].

۶.۳.۳. اثر غلظت

براساس مطالعات انجام شده، مقاومت های فعال سازی و اهمی نشان داده شده در مدار الکتریکی معادل سلول به میزان غلظت یون های تشکیل دهنده الکترولیت باتری وابسته اند [۳۸]. همان طور که در شکل (۹) نشان داده شده است، تغییر در مقدار غلظت های ورودی الکترولیت VRB، به طور مشخصی بر ولتاژ خروجی تأثیر می گذارد.



شکل (۹): تأثیر تغییرات غلظت اولیه محلول الکترولیت بر روی ولتاژ خروجی سلول در طی فرایند دشارژ

تغییر غلظت V^{2+} در تغییر میزان ولتاژ به دست آمده مشاهده شد. بدیهی است که این تغییر مستقیماً بر روی میزان SOC سیستم نیز تأثیرگذار است.

حاکمی از افزایش مقدار ولتاژ تولید شده در سلول VRB و در نتیجه افزایش طول مدت عملکرد باتری در سیکل کاری بوده است. همچنین بر طبق معادلات ارائه شده در زمینه تغییر غلظت واکنش دهنده‌ها، اثر

فهرست علائم و اختصارات

پهنای سلول [m]	W	سطح ویژه ظاهری [$m^2 \cdot m^{-3}$]	a
ماتریس معرف	X	سطح ویژه [$m^2 \cdot m^{-3}$]	A
بار اجزای یونی، بدون بعد	z	آبی	aq
امپدانس باتری (Ω)	Z	غلظت [$mol \cdot m^{-3}$]	c
علائم یونانی		ضخامت الکتروود [m]	d
ضریب انتقال، بدون بعد	α	قطر فیبر کربنی الکتروود [m]	d_f
ضریب تراوایی	β	ضریب نفوذ [$m^2 \cdot s^{-1}$]	D
تخلخل، بدون بعد	ε	پتانسیل نرنست یا تعادل [V]	E
اختلاف پتانسیل [V]	η	ولتاژ بدون بار [V]	E_{no}
پتانسیل الکترونیکی [V]	ϕ_s	ولتاژ زیر بار [V]	E_{on}
پتانسیل یونی [V]	ϕ_l	نیروهای خارجی سطحی	f
هدایت یونی [$S \cdot m^{-1}$]	κ	ثابت فارادی [$C \cdot mol^{-1}$]	F
هدایت الکترونیکی [$S \cdot m^{-1}$]	σ	ارتفاع سلول [m]	H
هدایت غشاء [$S \cdot m^{-1}$]	κ_{lm}^{eff}	شدت جریان [$A \cdot m^{-2}$]	\vec{i}
ویسکوزیته دینامیک [Pa . s]	μ	شدت جریان تبادل [$A \cdot m^{-2}$]	i^0
مشخصه سایز روزنه [m]	δ	شدت جریان شارژ/دشارژ [$A \cdot m^{-2}$]	I
چگالی ثابت [$kg \cdot m^{-3}$]	ρ	شدت جریان عملکرد [$A \cdot m^{-2}$]	I_{app}
زیر نویس ها و بالا نویس ها		شدت جریان سطحی فارادی [$A \cdot m^{-2}$]	j
کمیت واکنش آندی	a	ثابت نرخ واکنش [$m \cdot s^{-1}$]	k
کمیت واکنش کاتدی	c	ثابت بدون بعد Kozeny-Carman	k_{CK}
الکتروود	e	ضریب انتقال جرم محلی [$m \cdot s^{-1}$]	k_m
مقدار مؤثر	eff	عدد آووگادرو [$6.02 \times 10^{23} mol^{-1}$]	n_A
کمیت بار ثابت	f	تعداد معادل در هر مول از وانادیم	n_V
مشخصه پروتون	H^+	تعداد V^{2+}	N
$i \in \{V^{2+}, V^{3+}, VO^{2+}, VO_2^+, H^+\}$	i	بردار نرمال خارجی	\vec{n}
مقدار ورودی	in	شار [$mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$]	\vec{N}
کمیت الکتروولیت	l	فشار مایع [Pa]	P
کمیت / مشخصه غشاء	m	نرخ جریان حجمی [$mL \cdot min^{-1}$]	Q
کمیت / مشخصه الکتروود منفی	neg	ماتریس مقاومت قانون Darcy	r
مقدار خروجی	out	ثابت جهانی گازها [$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$]	R
کمیت / مشخصه الکتروود مثبت	pos	جزء منبع [$mol \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$]	S
مشخصه جامد یا الکترونیکی	s	دما [K]	T
مخزن	$tank$	بردار سرعت [$m \cdot s^{-1}$]	u
مؤلفه در جهت x	x	سرعت جریان الکتروولیت [$m \cdot s^{-1}$]	\vec{v}
مؤلفه در جهت y	y	حجم [L]	V

- [1] Rychcik, M., Skyllas-Kazacos, M., "Characteristics of a New All-Vanadium Redox Flow Battery", Journal of Power Sources, Vol. 22, pp. 59-67, 1987.
- [2] Ghadamian, H., Hamidi, A. A., Farzaneh, H., Ozgoli, H. A., "Thermo-Economic Analysis of Absorption Air Cooling System for Pressurized Solid Oxide Fuel Cell/Gas Turbine Cycle", Journal of Renewable and Sustainable Energy, Vol. 4, pp. 043115-1 to 043115-14, 2012.
- [3] Jeorissen, L., Garche, J., Fabjan, C. H., Tomazic, G., "Possible Use of Vanadium Redox-Flow Batteries for Energy Storage in Small Grids and Stand-Alone Photovoltaic Systems", Journal of Power Sources, Vol. 127, pp. 98-104, 2004.
- [4] Kear, G., Shah, A. A., Walsh, F. C., "Development of the All-Vanadium Redox Flow Battery for Energy Storage: A Review of Technological", financial and policy aspects, International Journal of Energy Research, Vol. 36, pp. 1105-1120, 2011.
- [5] Yang, Z., Zhang, J., Kintner-Meyer, M. C. W., Choi, X., Lu, D., Lemmon, L. P., Liu, J., "Electrochemical Energy Storage for Green Grid", Chemical Reviews, Vol. 111, pp. 3577-3613, 2011.
- [6] Ponce de Leon, C., Frias-Ferrer, A., Gonzalez Garcia, J., Szanto, D. A., Walsh, F. C., "Redox Flow Cells for Energy Conversion", Journal of Power Sources, Vol. 160, pp. 716-732, 2006.
- [7] Skyllas-Kazacos, M., Menicats, C., "The Vanadium Redox Battery for Emergency Back-up Applications", Proceedings of the 19th Intelec Meeting, IEEE Communication Society, Melbourne, Australia, pp. 463-471, 1997.
- [8] The VRB Energy Storage System (VRB-ESS™) the multiple benefits of integrating the VRB-ESS with wind energy - Case studies in MWH applications, Technical report, VRB Power Systems Inc., available in: <http://wenku.baidu.com/view/4edece768e9951e79b8927a8>, 2007.
- [9] Sum, E., Skyllas-Kazacos, M., "A Study of V(II)/V(III) Redox Couple for Redox Flow Cell Applications", Journal of Power Sources, Vol. 15, pp. 179-190, 1985.
- [10] Mohamed, M. R., Ahmad, H., Abu Seman, M. N., "Estimating the State-of-Charge of All-Vanadium Redox Flow Battery Using a Divided, Open Circuit Potentiometric Cell", Elektronika IR Elektrotehnika, Vol. 19, pp. 37-42, 2013.
- [11] Aaron, D. S., Liu, Q., Tang, Z., Grim, G. M., Papandrew, A. B., Turhan, A., Zawodzinski, T. A., Mench, M. M., "Dramatic Performance Gains in Vanadium Redox Flow Batteries Through Modified Cell Architecture", Journal of Power Sources, Vol. 206, pp. 450-453, 2012.
- [12] Xu, Q., Zhao, T. S., Leung, P. K., "Numerical Investigations of Flow Field Designs for Vanadium Redox Flow Batteries", Applied Energy, Vol. 105, pp. 47-56, 2013.
- [13] Mohamed, M. R., Sharkh, S. M., Ahmad, H., Abu Seman, M. N., Walsh, F. C., "Design and Development of Unit Cell and System for Vanadium Redox Flow Batteries (V-RFB)", International Journal of the Physical Sciences, Vol. 7, pp. 1010-1024, 2012.
- [14] Skyllas-Kazacos, M., Robbins, R. G., "The All Vanadium Redox Battery", U.S. Patent No. 849 094, 1986.
- [15] Esfahanian, V., Mahmoodi, H., Babazadeh, H., Aghvami, M., Pasandeh, R., Torabi, F., Ahmadi, G., "Numerical Simulation of Electrolyte Particles Trajectory to Investigate Battery Cover Design Characteristics", Journal of Power Sources, Vol. 191, pp. 139-143, 2009.
- [16] Shah, A. A., Watt-Smith, M. J., Walsh, F. C., "A Dynamic Performance Model for Redox-Flow Batteries Involving Soluble Species", Electrochimica Acta, Vol. 53, pp. 8087-8100, 2008.
- [17] You, D., Zhang, H., Chen, J., "A Simple Model for the Vanadium Redox Battery", Electrochimica Acta, Vol. 54, pp. 6827-6836, 2009.
- [18] Tang, A., Ting, S., Bao, J., Skyllas-Kazacos, M., "Thermal Modelling and Simulation of the All-Vanadium Redox Flow Battery", Journal of Power Sources, Vol. 203, pp. 165-176, 2012.
- [19] Corcuera, S., Skyllas-Kazacos, M., "State-Of-Charge Monitoring and Electrolyte Rebalancing Methods for the Vanadium Redox Flow Battery", European Chemical Bulletin, Vol. 1, pp. 511-519, 2012.
- [20] Knehr, K. W., Agar, E., Dennison, C. R., Kalidindi, A. R., Kumbur, E. C., "A Transient Vanadium Flow Battery Model Incorporating Vanadium Crossover and Water Transport through the Membrane", Journal of The Electrochemical Society, Vol. 159, pp. A1446-A1459, 2012.
- [21] You, D., Zhang, H., Sun, C., Ma, X., "Simulation of the Self-Discharge Process in Vanadium Redox Flow Battery", Journal of Power Sources, Vol. 196, pp. 1578-1585, 2011.
- [22] Li, M., Hikihara, T., "A Coupled Dynamical Model of Redox Flow Battery Based on Chemical Reaction, Fluid Flow, and Electrical Circuit", Institute of Electronics, Information and Communication Engineers, IEICE Transactions on Fundamentals of Electronics, Communications and Computer Sciences E91-A, pp. 1741-1727, 2008.
- [23] Zhao, P., Zhang, H., Zhou, H., Chen, J., Gao, S., Yi, B., "Characteristics and Performance of 10kW class All-Vanadium Redox-Flow Battery Stack", Journal of Power Sources, Vol. 162, pp. 1416-1420, 2006.
- [24] Mohamed, M. R., Ahmad, H., Abu Seman, M. N., Razali, S., Najib, M. S., "Electrical Circuit Model of a Vanadium Redox Flow Battery Using Extended Kalman filter", Journal of Power Sources, Vol. 239, pp. 284-293, 2013.
- [25] Xiong, B., Zhao, J., Tseng, K. J., Skyllas-Kazacos, M., Lim, T. M., Zhang, Y., "Thermal Hydraulic Behavior and Efficiency Analysis of an All-Vanadium Redox Flow Battery", Journal of Power Sources, Vol. 242, pp. 314-324, 2013.
- [26] Binyu, X., Zhao, J., Zhongbao, W., Chenda, Z., "State of Charge Estimation of an All-Vanadium Redox Flow Battery Based on a Thermal-Dependent Model", Power and Energy

- Engineering Conference (APPEEC), IEEE PES Asia-Pacific, 8-11 Dec., Kowloon, pp. 1-6, 2013.
- [27] Tang, A., Bao, J., Skyllas-Kazacos, M., "Dynamic Modelling of the Effects of Ion Diffusion and Side Reactions on the Capacity Loss for Vanadium Redox Flow Battery", Journal of Power Sources, Vol. 196, pp. 10737-10747, 2011.
- [28] Li, L., Kim, S., Wang, W., Vijayakumar, M., Nie, Z., Chen, B., Zhang, J., Xia, G., Hu, J., Graff, G., Liu, J., Yang, Z., "A Stable Vanadium Redox-Flow Battery with High Energy Density for Large-Scale Energy Storage", Advanced Energy and Materials, Vol. 1, pp. 394-400, 2011.
- [29] Ozgoli, H. A., Elyasi, S., Mollazadeh, M., "Hydrodynamic and Electrochemical Modeling of Vanadium Redox Flow Battery", Mechanics & Industry, Vol. 16, pp. 201-1 to 201-13, 2015.
- [30] Al-Fetlawi, H., Shah, A. A., Walsh, F. C., "Non-Isothermal Modelling of the All-Vanadium Redox Flow Battery", Electrochimica Acta, Vol. 55, pp. 78-89, 2009.
- [31] Al-Fetlawi, H., Shah, A. A., Walsh, F. C., "Modelling the Effects of Oxygen Evolution in the All-Vanadium Redox Flow Battery", Electrochimica Acta, Vol. 55, pp. 3192-3205, 2010.
- [32] Vynnycky, M., "Analysis of a Model for the Operation of a Vanadium Redox Battery", Energy, Vol. 36, pp. 2242-2256, 2011.
- [33] Schmal, D., Van Erkel, J., Van Dnin, P. J., "Mass Transfer at Carbon Fibre Electrodes", Journal of Applied Electrochemistry, Vol. 16, pp. 422-430, 1986.
- [34] Tomadakis, M., Robertson, T. J., "Viscous Permeability of Random Fiber Structures: Comparison of Electrical and Diffusional Estimates with Experimental and Analytical Results", Journal of Composite Materials, Vol. 39, pp. 163-187, 2005.
- [35] González-García, J., Bonete, P., Expósito, E., Montiel, V., Aldaz, A., Torregrosa-Macia, R., "Characterization of a Carbon Felt Electrode: Structural and Physical Properties", Journal of Materials Chemistry, Vol. 9, pp. 419-426, 1999.
- [36] Skyllas-Kazacos, M., Menictas, C., Kazacos, M., "Thermal Stability of Concentrated V(V) Electrolytes in the Vanadium Redox Cell", Journal of Electrochemical Society, Vol. 143, pp. L86-L88, 1996.
- [37] Sukkar, T., Skyllas-Kazacos, M., "Water Transfer Behaviour across Cation Exchange Membranes in the Vanadium Redox Battery", Journal of Membrane Science, Vol. 222, pp. 235-247, 2003.
- [38] Wen, Y., Zhang, H., Qian, P., Zhao, P., Zhou, H., Yi, B., "Investigations on the Electrode Process of Concentrated V(IV)/V(V) Species in a Vanadium Redox Flow Battery", Acta Physico-Chimica Sinica, Vol. 22, pp. 403-408, 2006.
- [39] Heintz, A., Illenberger, C., "Thermodynamics of Vanadium Redox Flow Batteries - Electrochemical and Calorimetric Investigations", Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie, Vol. 102, pp. 1401-1409, 1998.
- [40] Tang, A., Bao, J., Skyllas-Kazacos, M., "Thermal Modelling of Battery Configuration and Self-Discharge Reactions in Vanadium Redox Flow Battery", Journal of Power Sources, Vol. 216, pp. 489-501, 2012.